



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 09 443 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 220/28
C 09 D 133/14
C 09 D 17/00
C 09 D 5/02
B 01 F 17/52

②① Aktenzeichen: 198 09 443.4
②② Anmeldetag: 5. 3. 98
④③ Offenlegungstag: 17. 9. 98

DE 198 09 443 A 1

③⑩ Unionspriorität:

| | | |
|----------|------------|----|
| 49514/97 | 05. 03. 97 | JP |
| 49515/97 | 05. 03. 97 | JP |
| 43014/98 | 10. 02. 98 | JP |

⑦① Anmelder:

Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

⑦④ Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:

Enomoto, Masashi, Hiratsuka, Kanagawa, JP;
Numa, Nobushige, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Ihara,
Tomokuni, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Fukuyama,
Hirofumi, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Sukejima,
Hajime, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Takeuchi, Hiroto,
Hiratsuka, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wasserlösliches Acrylharz, Harzzusammensetzung, die dasselbe enthält und Beschichtungsverfahren unter Verwendung derselben

⑤⑦ Ein wasserlösliches Acrylharz, hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, gebildet durch Copolymerisation von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, (c) einem Hydroxylgruppen-enthaltenden ungesättigten Monomer, das von Monomer (a) verschieden ist, und (d) weiterem ungesättigten Monomer; mit einem Neutralisierungsmittel eine Harzzusammensetzung und davon eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, die als Basislack-Beschichtungszusammensetzung verwendet wird, werden offenbart.

U.S. 6,028,449
GB 2,322,863

DE 198 09 443 A 1

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

5

(1) Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserlösliches Acrylharz, das einen Beschichtungsfilm bilden kann, der gute Wasserbeständigkeit ohne Entwicklung von Weißwerden zeigt, und betrifft eine Harzzusammensetzung, die das wasserlösliche Acrylharz enthält, zur Verwendung in einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis und betrifft außerdem eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, die ein gutes Pigmentdispergiervermögen und gute Lagerstabilität zeigt und in der Lage ist, einen Beschichtungsfilm zu erzeugen, der gute Wasserbeständigkeit und Haften zeigt, und betrifft des weiteren ein Beschichtungsverfahren unter Verwendung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis als Basislack-Beschichtungszusammensetzung.

15

(2) Beschreibung des Technischen Hintergrundes

Obwohl Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von organischen Lösungsmitteln weithin zum Beschichten von Kraftfahrzeugkarosserien oder dergleichen verwendet wurden, verdrängen in letzter Zeit Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis aus Gründen der Luftverschmutzung und Rohstoffersparnis Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis organischer Lösungsmittel. Insbesondere im Fall der Herstellung einer Deckbeschichtung (Zweischichtlackierung), die das Auftragen einer Basislack-Beschichtungszusammensetzung, gefolgt vom Auftragen einer Klarlackzusammensetzung umfaßt, wurden verschiedenste Verfahren zur Herstellung der Basislack-Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis vorgeschlagen (siehe beispielsweise JP-A-193676/87). Die Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis zur Verwendung als Basislack verwenden gewöhnlich Harzkomponenten, wie eine Acrylharzemulsion, Urethanharzemulsion, wasserlösliches Acrylharz und dergleichen.

Wenn jedoch eine die vorstehende Harzkomponente enthaltende Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis als Beschichtungszusammensetzung vom kalt trocknenden Typ verwendet wird, wird ein Beschichtungsfilm durch Verschmelzen zwischen den Emulsionsteilchen gebildet, wobei der erhaltene Beschichtungsfilm zurückbleibende Formen der Emulsionsteilchen zeigt. Ein Wasserbeständigkeitstest des vorstehend genannten Beschichtungsfilms zeigt, daß Wasser an der Grenzfläche zwischen den Emulsionsteilchen unter deutlicher Entwicklung von Weißwerden angeordnet ist. Zur Lösung der vorstehenden Probleme wurden Untersuchungen hinsichtlich einer kombinierten Verwendung von wasserlöslichem Acrylharz mit der vorstehend genannten Harzemulsion unternommen, um den Zwischenraum zwischen den Emulsionsteilchen mit dem wasserlöslichen Acrylharz zu überbrücken und um die Wasserbeständigkeit zu verbessern, mit dem Ergebnis, daß die Verwendung des vorstehend genannten wasserlöslichen Acrylharzes unzureichende Wasserbeständigkeit zeigten.

Zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit des durch Verwendung des wasserlöslichen Acrylharzes gebildeten Beschichtungsfilms wurden Untersuchungen hinsichtlich der Frage, wie dem wasserlöslichen Acrylharz hydrophobe Eigenschaften ohne Verschlechterung der Wasserlöslichkeit verliehen werden könnten und hinsichtlich der Verwendung eines hydrophoben Monomers als Comonomer, beispielsweise eines Monomers mit langkettiger Alkylgruppe, Styrol und dergleichen, vorgenommen, wobei allerdings solche Probleme entstanden, indem die Verwendung des Monomers mit langkettiger Alkylgruppe eine Verminderung der Glasübergangstemperatur Tg des Harzes, mangelhafte Hochtemperatur-Wasserbeständigkeit und Versprödung des Beschichtungsfilms verursacht und daß die Verwendung von Styrol eine deutliche Entwicklung von Weißwerden während des Trocknens des Beschichtungsfilms hervorruft und ebenfalls eine Entwicklung von Weißwerden nach dem Trocknen zu verzeichnen ist, zusammen mit solchen Problemen, daß ein zu starkes Anheben der hydrophoben Eigenschaften nach dem Mischen mit einem Pigment Seeding (Körnerbildung) entwickeln kann.

Andererseits wurden sogenannte Metallic-Beschichtungen zur Verwendung einer Metallpigment, wie Aluminiumflocken oder dergleichen, enthaltenden Beschichtungszusammensetzung und sogenannte Feststoffbeschichtungen durch Verwendung einer organischen oder anorganischen Farbpigment enthaltenden Beschichtungszusammensetzung auf eine Deckbeschichtung einer Kraftfahrzeugkarosserie und dergleichen aufgetragen. Versuche zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis aus den vorstehend genannten Beschichtungszusammensetzungen warfen nachstehende Probleme auf.

Im Fall von Metallpigment enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen ruft der Zusatz von Wasser eine Wasserstoffgaserzeugung hervor und erzeugt Sicherheitsprobleme und Probleme bei der Lagerstabilität, wodurch lange Lagerzeiten der vorstehend genannten Beschichtungszusammensetzungen nicht möglich sind. Zur Lösung der vorstehenden Probleme wurden verschiedene Verfahren offenbart, beispielsweise ein Verfahren zur Dispersionsbehandlung eines Metallpigments, wie Aluminiumflocken unter Verwendung eines Phosphatgruppen-enthaltenden Behandlungsmittels, wie beispielsweise in US-A-4 916 176, EP-A-0 238 222, EP-A-0 319 971, US-A-5 151 125, EP-A-0 458 245 usw. Gemäß den vorstehenden Verfahren wird das Metallpigment mit einem Phosphatgruppen, Sulfatgruppen oder dergleichen enthaltenden Behandlungsmittel unter Bildung einer in Wasser dispergierbaren Pigmentpaste beschichtet, die zu einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis zugegeben werden kann, wodurch die Wasserstoffgasentwicklung bekämpft werden kann. Die Anwendung der vorstehend genannten Behandlungsmittel auf ein Metallpigment mit geringer Teilchengröße läßt keine zufriedenstellende Bekämpfung der Wasserstoffgaserzeugung zu und wirft hinsichtlich der Wasserbeständigkeit und der Haften des erhaltenen Beschichtungsfilms Probleme auf.

Im Fall der Farbpigment enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen erzeugt nach Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis die Verwendung einer Dispersionspaste, die unter Einsatz des üblicherweise verwendeten löslichen Acrylharzes als Harz für die Dispersion hergestellt wurde, Probleme, indem eine unbefriedigende Adsorption des Harzes an dem Farbpigment zu einer Viskositätssteigerung der Dispersionspaste während der Lagerung

führen kann, wodurch es schwierig wird, die Pigmentkonzentration auf ein hohes Maß anzuheben. Seit einiger Zeit wird die Herstellung einer Dispersionspaste mit guter Bearbeitbarkeit der Farbgüte, die einen Beschichtungsfilm mit starker Klarheit und hoher Durchsichtigkeit erzeugen kann, zur Verwendung in einer Basislack-Beschichtungszusammensetzung bei einem Deckbeschichtungsverfahren gefordert.

Kurzdarstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wasserlöslichen Acrylharzes, das in einem geeigneten Ausmaß ohne Verschlechterung der Wasserlöslichkeit hydrophob gestaltet wurde.

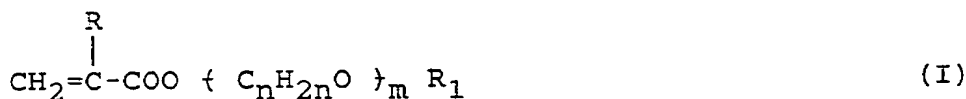
Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Harzzusammensetzung bereitzustellen, die das wasserlösliche Acrylharz enthält und für eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis verwendet wird, welche einen Beschichtungsfilm mit guter Wasserbeständigkeit ohne Entwicklung von Weißwerden erzeugen kann.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereitzustellen, die ein Metallpigment, insbesondere mit geringer Teilchengröße, enthält, die die Erzeugung von Wasserstoffgas bekämpfen kann und einen Beschichtungsfilm mit guter Wasserbeständigkeit und guten Hafteigenschaften erzeugen kann.

Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine ein Farbpigment enthaltende Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereitzustellen, die das Dispergiervermögen und die Lagerstabilität verbessern und einen Beschichtungsfilm erzeugen kann, der gute Wasserbeständigkeit und gute Hafteigenschaften zeigt.

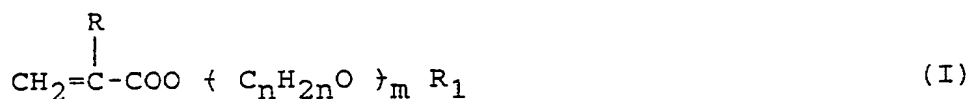
Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungsverfahren durch Verwendung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereitzustellen.

In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein wasserlösliches Acrylharz, hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von 1 bis 30 Gew.-% von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; 0,5 bis 80 Gew.-% von (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, 0 bis 30 Gew.-% von (c) einem Hydroxylgruppen-enthaltenden ungesättigten Monomer, das von Monomer (a) verschieden ist, und 0 bis 98,5 Gew.-% von (d), einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Harzzusammensetzung zur Verwendung für eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis und enthaltend als Bindemittelkomponente ein wasserlösliches Acrylharz, hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von 1 bis 30 Gew.-% von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):

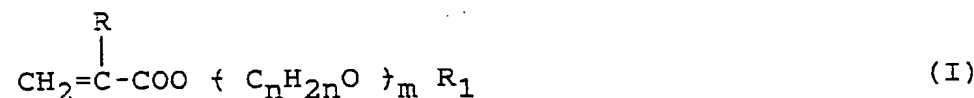


worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; 0,5 bis 80 Gew.-% von (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, 0 bis 30 Gew.-% von (c) einem Hydroxylgruppen-enthaltenden ungesättigten Monomer, das von Monomer (a) verschieden ist, und 0 bis 98,5 Gew.-% von (d), einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel.

In einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, enthaltend als Hauptkomponenten

- (A) mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wasserlöslichen Harz und einem in Wasser dispergierbaren Harz, und
- (B) ein Pigment,

wobei das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit einem wasserlöslichen Acrylharz (C), hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



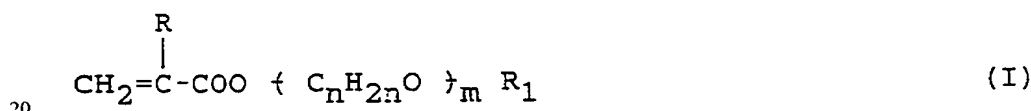
worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist, (b) einem cyclische ge-

sättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enhaltenden (Meth)acrylat, und (e) einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel, unterzogen wird, gefolgt von Vermischen mit dem Harz (A) unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis.

- In einem vierten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Beschichtungsverfahren, umfassend Auftragen einer Basislack-Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, gefolgt von Auftragen einer Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung, wobei eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, enthaltend als Hauptkomponenten

- (A) mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wasserlöslichen Harz und einem in Wasser dispergierbaren Harz und
(B) ein Pigment,

- wobei das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit einem wasserlöslichen Acrylharz (C'), hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enhaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



- worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enhaltenden (Meth)acrylat, und (e) einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel, unterzogen wird, gefolgt von Vermischen mit dem Harz (A) unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, als Basislack-Beschichtungszusammensetzung verwendet wird.

Beschreibung der Erfindung im einzelnen

- Das wasserlösliche Acrylharz im ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisation von (a) dem Alkylenoxidgruppen-enhaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die allgemeine Formel (I), (b) dem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enhaltenden (Meth)acrylat, (c) dem Hydroxylgruppen-enhaltenden, ungesättigten Monomer, das vom Monomer (a) verschieden ist, und (d) weiterem ungesättigtem Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel hergestellt.

- Das durch die allgemeine Formel (I) wiedergegebene Alkylenoxidgruppen-enhaltende (Meth)acrylat ist dergestalt, daß R₁ in der allgemeinen Formel vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome im Fall einer Alkyl- oder Acylgruppe aufweist und m vorzugsweise im Bereich von 1 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100, liegt. Wenn m in der allgemeinen Formel größer 200 ist, werden die Copolymerisationseigenschaften und die Verträglichkeit mit anderen Monomeren unerwünscht vermindert.

- Beispiele für das Monomer (a) können Diethylenglycol(meth)acrylat, Triethylenglycol(meth)acrylat, Polyethylenglycol(meth)acrylat, Dipropylenglycol(meth)acrylat, Tripropylenglycol(meth)acrylat, Polypropylenglycol(meth)acrylat, Polyethylenpolypropylenglycol(meth)acrylat, Methoxyethylenglycol(meth)acrylat, Ethoxyethylenglycol(meth)acrylat, Ethoxydiethylenglycol(meth)acrylat, Ethoxytriethylenglycol(meth)acrylat, Ethoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, Propoxytriethylenglycol(meth)acrylat, Methoxypropylenglycol(meth)acrylat, Ethoxypropylenglycol(meth)acrylat, Ethoxydipropylenglycol(meth)acrylat, Ethoxytripropylenglycol(meth)acrylat, Ethoxypolypropylenglycol(meth)acrylat, Propoxytripropylenglycol(meth)acrylat und dergleichen ein. Diese können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

- Das cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enhaltende (Meth)acrylat (b) kann jene einschließen, die eine monocyclische Kohlenwasserstoffgruppe, überbrückte alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe bzw. eine bicyclische Terpengruppe enthält, beispielsweise Isobornyl(meth)acrylat, Adamantyl(meth)acrylat, Bicyclo[3,3,1]nonyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, t-Butylcyclohexyl(meth)acrylat und dergleichen. Diese können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Insbesondere sind Isobornyl(meth)acrylat und Adamantyl(meth)acrylat bevorzugt.

- Beispiele für Hydroxylgruppen-enhaltendes ungesättigtes Monomer (c), das vom Monomer (a) verschieden ist, können Hydroxyalkylester von (Meth)acrylsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und dergleichen; N-Methylolacrylamid, Allylalkohol, ε-Caprolacton-modifiziertes Acrylmonomer und dergleichen einschließen. Diese können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

- Beispiele für das weitere ungesättigte Monomer (d) können Alkylester von (Meth)acrylsäure mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, i-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und dergleichen; vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Vinyltoluol und dergleichen; N-Vinylpyrrolidon, Ethylen, Butadien, Chloropren, Vinylpropionat, Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Glycidyl(meth)acrylat und dergleichen einschließen. Diese können einzeln oder in Kombination in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften verwendet werden.

- Um dem Acrylpolymer Wasserlöslichkeit zu verleihen, kann ein Säuregruppen-enhaltendes Monomer geeignet als Comonomer verwendet werden. Beispiele für das Säuregruppen-enhaltende Monomer können (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, β-Carboxyethylacrylat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Allylsulfonsäure, Natriumstyrolsulfonat, Sulfoethylmethacrylat, ein Natriumsalz davon und ein Ammoniumsalz davon, Phosphat-

gruppen-enhaltendes Monomer, wie "Light Ester PM" (Handelsmarke, vertrieben von Light Ester Co., Ltd.), und dergleichen einschließen. Diese können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Von diesen können Carboxylgruppen-enhaltende Stoffe vorzugsweise zumindest teilweise verwendet werden.

Das Säuregruppen-enhaltende Monomer kann in dem Monomergemisch in einer Menge von 10 Gewichtsprozent oder weniger, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Das vorstehend genannte Acryl-Copolymer kann durch Copolymerisieren der vorstehend genannten Monomere unter Verwendung eines radikalischen Polymerisationsstarters gemäß einem bekannten Polymerisationsverfahren, wie der Lösungspolymerisation, verwendet werden. Beispiele des zu verwendenden Lösungsmittels können Cellosolve, Alkohole, Carbitole, Cellosolvacetate und dergleichen einschließen. Beispiele für den radikalischen Polymerisationsstarter können Peroxide, Azoverbindungen und dergleichen einschließen.

Ein Mischverhältnis der vorstehend genannten Monomere ist dergestalt, daß das Monomer (a) im Bereich 1 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent, liegt, das Monomer (b) im Bereich 0,5 bis 80 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsprozent, liegt, das Monomer (c) im Bereich 0 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent, liegt und das Monomer (d) im Bereich 0 bis 98,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 bis 85 Gewichtsprozent, liegt. Wenn die Menge an Monomer (a) weniger als 1 Gewichtsprozent beträgt, wird die Wirkung auf die hydrophilen Eigenschaften unzureichend. Wenn andererseits mehr als 30 Gewichtsprozent vorliegen, kann sich der erhaltene Beschichtungsfilm leicht in Wasser auflösen. Wenn eine Menge an Monomer (b) weniger als 0,5 Gewichtsprozent beträgt, sind die hydrophoben Eigenschaften auf einem unzureichenden Niveau. Wenn andererseits mehr als 80 Gewichtsprozent vorliegen, werden die filmbildenden Eigenschaften mangelhaft und es können leicht Risse auf dem erhaltenen Beschichtungsfilm entstehen. Wenn eine Menge des Monomers (c) mehr als 30 Gewichtsprozent beträgt, können zu starke hydrophile Eigenschaften Verminderung der Wasserbeständigkeit des Beschichtungsfilms hervorrufen. Eine Menge von mehr als 98,5 Gewichtsprozent Monomer (d) kann das Dispergiervermögen in Wasser mangelhaft gestalten.

Das wie vorstehend erhaltene Acryl-Copolymer weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 30 000 bis 100 000, auf. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht von weniger als 10 000 vermindert die Wasserbeständigkeit des Beschichtungsfilms. Ein Betrag von mehr als 200 000 steigert andererseits die Viskosität deutlich.

Das Acryl-Copolymer weist eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -10 bis 80°C , vorzugsweise 0 bis 50°C , auf. Die Glasübergangstemperatur von weniger als -10°C vermindert die Heißwasserbeständigkeit des Beschichtungsfilms. Liegt sie andererseits höher als 80°C , können die filmbildenden Eigenschaften vermindert werden und es entstehen auf dem Beschichtungsfilm leicht Risse.

Das Acryl-Copolymer weist einen Löslichkeitsparameter, gemessen durch Trübungspunkt-Titration, im Bereich von $8,5$ bis $11,0$, vorzugsweise $8,8$ bis $10,5$, auf. Der Löslichkeitsparameter (SP) des Acryl-Copolymers wird durch Trübungspunkt-Titration als praktisches Meßverfahren gemessen und bedeutet einen Wert, berechnet gemäß der Gleichung von K.W. SUH, J.M. CORBETT (Journal of Applied Polymer Science, 12, 2359, 1968):

$$\text{SP} = \frac{\sqrt{V_H} \cdot \delta_H + \sqrt{V_D} \cdot \delta_D}{\sqrt{V_H} + \sqrt{V_D}}$$

wobei V_H eine Volumenfraktion n-Hexan ist, V_D eine Volumenfraktion desionisiertes Wasser ist, δ_H ein Löslichkeitsparameter von n-Hexan ist, δ_D ein Löslichkeitsparameter von desionisiertem Wasser ist.

Die vorstehend genannte Trübungspunkt-Titration ist dergestalt, daß $0,5$ g der getrockneten Harzzusammensetzung als Feststoffanteil in 10 ml Aceton gelöst wird, gefolgt von Zugabe von n-Hexan, bis eine titrierte Menge H (ml) n-Hexan am Trübungspunkt abgelesen wird. In ähnlicher Weise wird desionisiertes Wasser zu einer Acetonlösung der Harzzusammensetzung gegeben, um eine titrierte Menge D (ml) an desionisiertem Wasser abzulesen. Aus den vorstehend genannten titrierten Mengen H (ml) und D (ml) werden V_H , V_D , δ_H und δ_D in der vorstehenden Gleichung gemäß nachstehenden Gleichungen ermittelt:

$$\begin{aligned} V_H &= H/(10 + H) \\ V_D &= D/(10 + D) \\ \delta_H &= 9,75 \times 10/(10 + H) + 7,24 \times H/(10 + H) \\ \delta_D &= 9,75 \times 10/(10 + D) + 23,43 \times D/(10 + D) \end{aligned}$$

wobei V_H eine Volumenfraktion n-Hexan ist, V_D eine Volumenfraktion von desionisiertem Wasser ist. Entsprechende Löslichkeitsparameter von entsprechenden Lösungsmitteln sind wie nachstehend: Aceton: $9,75$, n-Hexan: $7,24$, desionisiertes Wasser: $23,43$.

Wenn der Löslichkeitsparameter des Acryl-Copolymers geringer als $8,5$ ist, kann sich Weißwerden auf dem Beschichtungsfilm entwickeln. Andererseits können bei mehr als $11,0$ die Wasserabsorptionseigenschaften des Beschichtungsfilms steigen, was zu einer verminderten Wasserbeständigkeit führt.

Beispiele des zur Neutralisierung des Acryl-Copolymers verwendeten Neutralisierungsmittels können basische Verbindungen einschließen, wie Ammoniak, Amin, Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen und dergleichen. Von diesen ist das Amin bevorzugt. Beispiele des Amins können primäres, sekundäres oder tertiäres Alkylamin, primäres, sekundäres oder tertiäres Alkanolamin, Cycloalkylamin und dergleichen einschließen. Die saure Gruppe in dem Acryl-Copolymer wird durch das Neutralisierungsmittel zu dem wasserlöslichen Acrylharz des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung neutralisiert.

In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt die vorliegende Erfindung eine Harzzusammensetzung bereit zur Verwendung für eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis und enthaltend das vorstehend genannte

Acrylharz als Bindemittelkomponente.

Die Harzzusammensetzung enthält das wasserlösliche Acrylharz als Bindemittelkomponente, jedoch gegebenenfalls und zusätzlich kann sie weitere wasserlösliche und/oder in Wasser dispergierbare Harze, die als Filmbildungskomponenten für bekannte Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis verwendet werden, enthalten. Beispiele des weiteren wasserlöslichen und/oder in Wasser dispergierbaren Harzes können jene einschließen, die beispielsweise durch wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar gestaltetes Acrylharz, Polyurethanharz, Alkydharz, Polyesterharz, Celluloseharz und dergleichen hergestellt werden. Von diesen ist eine kombinierte Verwendung einer Urethanharzemulsion und/oder Acrylharzemulsion mit dem wasserlöslichen Acrylharz vom Standpunkt der Verträglichkeit mit dem wasserlöslichen Acrylharz und den Beschichtungsfilmeigenschaften bevorzugt.

Das wasserlösliche Acrylharz ist in einer Menge von 5 Gewichtsteilen oder mehr, vorzugsweise 10 bis 35 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des gesamten Harzfeststoffanteils als Bindemittelkomponente enthalten. Ein Anteil von weniger als 5 Gewichtsteilen verhindert ausreichendes Überbrücken der Abstände zwischen den Teilchen der in Kombination verwendeten Harzemulsion, wodurch der Beschichtungsfilm unzureichende Wasserbeständigkeit aufweist.

Die Harzzusammensetzung kann gegebenenfalls ein Vernetzungsmittel enthalten. Beispiele des Vernetzungsmittels können Aminoharz, (blockiertes) Polyisocyanat, Epoxidharz usw., die wasserlöslich bzw. in Wasser dispergierbar sind, einschließen.

Die Harzzusammensetzung kann gegebenenfalls weitere Komponenten, die normalerweise zur Herstellung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis verwendet werden, enthalten, beispielsweise Verdickungsmittel, Oberflächensteuermittel, Antischaumbildungsmittel, Härtungskatalysator, Wasser, organisches Lösungsmittel, Farbpigment, Extenderpigment und dergleichen zur Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis.

In dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt die vorliegende Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereit, enthaltend als Hauptkomponenten (A) mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wasserlöslichen Harz und einem in Wasser dispergierbaren Harz und (B) ein Pigment, wobei das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit einem wasserlöslichen Acrylharz (C), hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) dem Alkylenoxidgruppenenthaltenden (Meth)acrylat, (b) dem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, und (c) anderem ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel, unterzogen wird, gefolgt von Vermischen mit dem Harz (A) unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis.

Das mindestens eine Harz (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus dem wasserlöslichen Harz und dem in Wasser dispergierbaren Harz, kann die gleichen oder andere wasserlösliche und/oder in Wasser dispergierbare, im zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung verwendete Harze einschließen. Von diesen ist eine kombinierte Verwendung einer Urethanharzemulsion und/oder Acrylharzemulsion bevorzugt. In dem Fall, wenn das Harz (A) eine vernetzbare funktionelle Gruppe, wie eine Hydroxylgruppe, enthält, kann ein mit der vernetzbaren funktionellen Gruppe reaktionsfähiges Härtungsmittel zugegeben werden. Beispiele des Härtungsmittels schließen wasserlösliches bzw. in Wasser dispergierbares Aminoharz, (blockiertes) Polyisocyanat, Epoxyharz und dergleichen ein.

Das Pigment (B) kann Metallpigmente, Farbpigmente usw. einschließen. Das Metallpigment kann beispielsweise Metalle, wie Aluminium, Kupfer, Zink, Eisen, Zinn und dergleichen; Legierungen von diesen Metallen und Glimmerpigment, einschließen, deren Form nicht besonderes eingeschränkt, jedoch geeigneterweise flockenförmig ist. Das Metallpigment wird vorzugsweise Dispersionsbehandlung unterzogen und mit einem Behandlungsmittel, das vom Standpunkt der Bekämpfung der Wasserstoffgaserzeugung eine Phosphatgruppe oder Sulfonatgruppe enthält, beschichtet. Das eine Phosphatgruppe oder Sulfonatgruppe enthaltende Behandlungsmittel kann bekannte Verbindungen mit niederem Molekulargewicht und Copolymere ohne besondere Begrenzungen einschließen.

Beispiele des Farbpigments können anorganische Farbpigmente, wie Titanoxid, Oxidrot, gelbes Eisenoxid, Ruß und dergleichen; organisches Farbpigment, wie Phthalocyaninblau, Chinacridonrot, Perylenrot und dergleichen, einschließen.

Das wasserlösliche Acrylharz (C) kann durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, das mit dem wasserlöslichen Acrylharz des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung identisch ist, (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, das mit dem wasserlöslichen Acrylharz des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung identisch ist, und (c) weiterem ungesättigten Monomer, einschließlich Monomer (c) und Monomer (d) in dem wasserlöslichen Acrylharz des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung, gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel hergestellt werden. Im Fall des wasserlöslichen Acrylharzes (C) weist, vorausgesetzt, daß wenn R_1 in der allgemeinen Formel (I) eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, die Alkylgruppe oder Acylgruppe vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome auf, und m in der allgemeinen Formel (I) ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50. Wenn m mehr als 100 ist, können zu starke hydrophile Eigenschaften die Wasserbeständigkeit des Beschichtungsfilms vermindern.

Gemischte Mengen der vorstehenden Monomere sind dergestalt, daß das Monomer (a) im Bereich von 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, vorliegt, Monomer (b) im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, vorliegt und Monomer (c) im Bereich von 20 bis 87 Gew.-% vorzugsweise 35 bis 75 Gew.-%, vorliegt. Wenn die Menge des Monomers (a) weniger als 3 Gew.-% ist, wird das Pigmentdispergiervermögen vermindert und die Beschichtungszusammensetzung zeigt mangelhafte Lagerstabilität. Andererseits können bei mehr als 30 Gew.-% zu starke hydrophile Eigenschaften die Wasserbeständigkeit der Beschichtungszusammensetzung des Beschichtungsfilms herabsetzen. Wenn die Menge des Monomers (b) weniger als 10 Gew.-% ist, kann der Verlust an hydrophilem-lipophilem Ausgleich die wirksame Adsorption des wasserlöslichen Acrylharzes (C) auf dem Pigment unter Verminderung des Pigmentdispergiervermögens verhindern. Andererseits können mehr als 50 Gew.-% zu starke hydrophobe Eigenschaften verursachen, unter Abtrennung des Harzes (C) von dem Harz (A) während der Lagerung.

Die wasserlösliche Beschichtungszusammensetzung in dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist derart, daß das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit dem wasserlöslichen Acrylharz (C), gefolgt von Vermischen mit dem wasserlöslichen und/oder in Wasser dispergierbaren Harz (A), um eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis

herzustellen, unterzogen wird. Die Dispersionsbehandlung kann durch Vermischen des Pigments (B) und des wasserlöslichen Acrylharzes (C) in einer geeigneten Dispersionsvorrichtung ausgeführt werden.

Das Mischverhältnis von Pigment (B) und dem wasserlöslichen Acrylharz (C) ist derart, daß das Pigment (B) im Bereich von 50 bis 150 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzfeststoffgehalts von Harz (C) ist. Wenn das Pigment (B) ein Metallpigment mit einer Teilchengröße von 10 µm oder weniger ist, liegt das Pigment (B) vorzugsweise im Bereich von 60 bis 100 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzfeststoffgehalts von Harz (C) vor.

Die Menge des wasserlöslichen Acrylharzes (C) liegt vorzugsweise im Bereich von 5 Gewichtsteilen oder mehr, vorzugsweise 10 bis 35 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile des gesamten Harzfeststoffgehalts der Komponenten (A) und (C).

Die Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis in dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls andere üblicherweise bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis verwendete Komponenten, beispielsweise ein Verdickungsmittel, Oberflächensteuermittel, Pigmentdispersionmittel, Schutzkolloid, Antischaummittel, Härtungskatalysator, Wasser, organisches Lösungsmittel, Extenderpigment und dergleichen, einschließen.

In dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Beschichtungsverfahren bereitgestellt, das Auftragen der vorstehenden Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis als Basislack-Beschichtungszusammensetzung auf einem Substrat gefolgt von Beschichten einer Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung darauf, umfaßt.

Das vorstehende Substrat kann jene einschließen, die durch Auftragen einer bekannten Grundierung auf ein Metall- oder Kunststoffmaterial, beispielsweise eine Kraftfahrzeugkarosserie, auf die durch Elektroabscheidung eine Beschichtung oder Zwischenschicht aufgetragen wurde oder durch eine Ausbesserungsbeschichtung auf einer Kraftfahrzeugkarosserie bereitgestellt werden.

Die vorstehende Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis wird auf das Substrat zu einer Trockenfilmdicke von 10 bis 30 µm unter Gewinnung eines Basislack-Beschichtungsfilms aufgetragen. Der Basislack-Beschichtungsfilm kann vor dem Beschichten einer Deckklarlack-Beschichtung gehärtet werden oder die Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung kann auf den Basislack-Beschichtungsfilm durch Naß-auf-Naß-Beschichtung aufgetragen werden.

In dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung ohne besondere Begrenzungen jede bekannte Beschichtungszusammensetzung einschließen, hauptsächlich jedoch eine auf organischem Lösungsmittel basierende Beschichtungszusammensetzung, einschließlich einer Beschichtungszusammensetzung vom nichtwässrigen Dispersionstyp und einer Pulverbeschichtungszusammensetzung, beispielsweise eine härtbare Beschichtungszusammensetzung, die als Hauptkomponenten Acrylharz bzw. Fluorkohlenstoffharz enthält, welche eine vernetzbare funktionelle Gruppe, wie eine Hydroxylgruppe und ein Vernetzungsmittel, wie (blockiertes) Polyisocyanat, Melaninharz oder dergleichen, enthalten; eine Lackbeschichtungszusammensetzung, die als Hauptkomponente ein mit Celluloseacetatbutyrat modifiziertes Acrylharz und der gleichen einschließt. Wenn insbesondere eine härtbare Urethan-Beschichtungszusammensetzung als Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung verwendet wird, kann eine Isocyanatkomponente teilweise aus dem Deckklarlack-Beschichtungsfilm in den Basislack-Beschichtungsfilm wandern, was dazu führt, daß die Verwendung eines Vernetzungsmittels in der Basislack-Beschichtungszusammensetzung nicht unbedingt notwendig ist oder vermindert werden kann, auch wenn das als Basislack-Beschichtungszusammensetzung verwendete, wasserlösliche und/oder in Wasser dispergierbare Harz (A) Hydroxylgruppen enthält.

Die Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung kann gegebenenfalls Additive zur Verwendung in der Beschichtungszusammensetzung enthalten, beispielsweise feine Polymerteilchen, Härtungskatalysator, Ultraviolettlichtabsorptionsmittel, Antioxidans, Oberflächensteuermittel, Antischaummittel und dergleichen. Ein aus der Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung gebildeter Beschichtungsfilm weist geeigneterweise eine Trockenfilmdicke im Bereich von 20 bis 100 µm auf.

Ein Beschichtungsverfahren der Basislack-Beschichtungszusammensetzung und der Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung kann bekannte Beschichtungsverfahren ohne besondere Begrenzungen einschließen, beispielsweise Sprühbeschichten, elektrostatisches Beschichten und dergleichen.

Gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein zu einem geeigneten Ausmaß ohne Beeinträchtigen der Wasserlöslichkeit hydrophob gemachtes wasserlösliches Acrylharz durch Verwendung eines durch Copolymerisieren eines bestimmten Monomergemisches gebildetes Acryl-Copolymer bereitgestellt.

Gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine das vorstehend genannte Acrylharz enthaltende Harzzusammensetzung bereitgestellt, die für eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis verwendet wird und einen Beschichtungsfilm herstellen kann, der ohne Weißwerden zu entwickeln, gute Wasserbeständigkeit zeigt.

Gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird durch Verwendung eines wasserlöslichen Acrylharzes, das zwischen hydrophoben Eigenschaften und hydrophilen Eigenschaften gut ausgeglichen ist, eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereitgestellt, die ein Metallpigment enthält, in der Lage ist, Wasserstoffgasentwicklung zu bekämpfen, insbesondere wenn Metallpigment geringer Teilchengröße verwendet wird, und in der Lage ist, einen Beschichtungsfilm mit guter Wasserbeständigkeit und Adhäsioneigenschaften zu bilden.

Andererseits wird gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis bereitgestellt, die ein Farbpigment enthält, in der Lage ist, das Dispergiervermögen und die Lagerstabilität zu verbessern, und in der Lage ist, einen Beschichtungsfilm mit guter Wasserbeständigkeit und Adhäsioneigenschaften zu bilden, durch Verwendung des wasserlöslichen Acrylharzes, das zwischen hydrophoben Eigenschaften und hydrophilen Eigenschaften gut ausgeglichen ist.

Gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Beschichtungsverfahren unter Verwendung der vorstehend genannten Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis als Basislack-Beschichtungszusammensetzung und geeignet zur Deckbeschichtung einer Kraftfahrzeugkarosserie usw. bereitgestellt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele genauer erläutert, wobei "Teil" und "%" "Gewichtsteile" bzw. "Gewichtsprozent" wiedergeben.

Beispiel 1

- 5 Ein Vierhals-Kolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer und Stickstoffgaseinlaß, wurde mit 58 Teilen Butylcellosolv beschickt und wurde bis 117°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, gefolgt von Zutropfen eines Gemisches von 19 Teilen Methylmethacrylat, 22 Teilen n-Butylmethacrylat, 40 Teilen Isobornylacrylat, 5 Teilen Hydroxyethylacrylat, 4 Teilen Acrylsäure, 10 Teilen RMA-450M (Bemerkung 1) und 0,3 Teilen Azobisisobutyronitril in ein Monomergefäß, Waschen des Monomergefäßes mit 11,5 Teilen Butylcellosolv, Zugabe der erhaltenen Waschlösung zu dem Kolben, Um-
- 10 setzen nach Ablauf des Tropfvorgangs für 30 Minuten, Zutropfen einer Lösung von 0,5 Teilen 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 11,5 Teilen Butylcellosolv innerhalb einer Stunde, Rühren für 30 Minuten, Abkühlen auf 70°C, Zugabe einer Lösung von 5,6 Teilen Triethylamin und 7,7 Teilen Butylcellosolv und Zugabe von 5,7 Teilen desionisiertes Wasser unter Bereitstellung einer wasserlöslichen Acrylharzlösung (C-1) mit einem Anteil an nichtflüchtigen Stoffen von 50,2%, einer Viskosität YZ (gemessen mit dem Gardner-Holdt-Blasenviskosimeter bei 25°C) und einem Säurewert von
- 15 31.
(Bemerkung 1) RMA-450M: Handelsmarke, vertrieben von Nippon Nyukazai Co., Ltd., Polyoxyethylen (45 Einheiten) enthaltendes Methacrylat.

Beispiele 2-6, Vergleichsbeispiele 1-5

- 20 Dieselben Verfahren wie von Beispiel 1 wurden wiederholt, mit der Abweichung, daß die Zusammensetzungen von Monomeren und Katalysatoren wie in Tabelle 1 gezeigt waren, unter Gewinnung von wasserlöslichen Acrylharzlösungen (C-2) bis (C-11). Die Eigenschaftswerte der betreffenden Harze sind in Tabelle 1 dargestellt.
- 25 Die wasserlöslichen Acrylharzlösungen (C-1) bis (C-11) wurden mit desionisiertem Wasser verdünnt, so daß sie einen Anteil an nichtflüchtigen Stoffen von 30% aufweisen, gefolgt von Aufstreichen auf eine Glasplatte mit einem 250 µm Applikator, Trocknen bei 60°C für eine Stunde unter Bereitstellung einer beschichteten Platte, Eintauchen der beschichteten Platte in Leitungswasser für 24 Stunden und Begutachten der Wasserbeständigkeit, d. h. der Beständigkeit gegen Weißwerden und Blasenbildung eines Klarlackfilms. Die Ergebnisse wurden visuell wie nachstehend bewertet. 3: Nichts ist abnormal; 2: Geringe Blasenbildung; 1: Weißwerden und Blasenbildung auf dem Beschichtungsfilm entstanden. Die
- 30 Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.
(Bemerkung 2) RMA-150M: Handelsname, vertrieben von Nippon Nyukazai Co., Ltd., Polyoxyethylen (15 Einheiten) enthaltendes Methacrylat.
(Bemerkung 3) RMH-4000: Handelsname, vertrieben von Nippon Nyukazai Co., Ltd., Polyoxyethylen (100 Einheiten) enthaltendes Methacrylat.

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

| | | 1 | 2 | Beispiele | | | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---------------------------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| | | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 | C-9 | C-10 | C-11 | |
| Wasserlösliche Acrylharzlösung | | | | | | | | | | | | | |
| Zusammen- setzung | RMA-450M (Bemerkung 1) | 10 | 20 | 10 | | | 10 | | | | 10 | 10 | 10 |
| | RMA-150M (Bemerkung 2) | | | | 10 | | | | | | | | |
| | RMH-4000 (Bemerkung 3) | | | | | 10 | | | | | | | |
| | Isobornylacrylat | 40 | 40 | 35 | 40 | 40 | | | | 40 | | | |
| | Adamantylmethacrylat | | | | | | 40 | | | | | | |
| | Methylmethacrylat | 19 | 14 | 19 | 19 | 19 | 19 | 49 | 19 | 19 | 49 | 19 | 19 |
| | n-Butylmethacrylat | 22 | 17 | 22 | 22 | 22 | 22 | 32 | 23 | 22 | 20 | 22 | 22 |
| | n-Butylacrylat | | | | | | | | 9 | | | | |
| | Stearyl-methacrylat | | | | | | | | 30 | | | | 40 |
| | Styrol | | | | | | | | 15 | 15 | | | 5 |
| | Hydroxyethylacrylat | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | | | | 17 | | 5 |
| | Hydroxyethylmethacrylat | | | 10 | | | | | | | | | |
| | Acrylsäure | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| | Azoisobutyronitril | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| | zusätzlicher Katalysator | | | | | | | | | | | | |
| | 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Feststoffgehalt (%) | | | | | | | | | | | | | |
| Viskosität | | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 51 | 51 | 50 |
| Säurewert | | YZ | XY | Z | X | Y | Z | Z1Z2 | Z6 | Z1 | Z4Z5 | X- | X- |
| gewichtsmittleres Molekulargewicht | | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| Glasübergangstemperatur | | 51800 | 42300 | 49200 | 39000 | 40300 | 50000 | 56100 | 93300 | 44200 | 78000 | 41000 | |
| Löslichkeitsparameter | | 38 | 23 | 46 | 28 | 42 | 42 | 27 | 29 | 44 | 44 | -13 | |
| Wasserbeständigkeit des Klarlack-Beschichtungsfilms | | 8,99 | 9,39 | 9,31 | 8,90 | 9,02 | 8,95 | 10,3 | 9,34 | 8,65 | 10,3 | 8,59 | |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Beispiele 7-13 und Vergleichsbeispiele 6-11

5 Zu den vorstehend genannten wasserlöslichen Acrylharzlösungen (C-1) bis (C-11) wurden Klarlack-Komponenten gegeben, d. h. Urethanharzemulsion, Acrylharzemulsion bzw. Oberflächensteuermittel, wie in Tabelle 2 dargestellt und in einer Menge wie in Tabelle 2 gezeigt, gefolgt von Vermischen mit einem Rührwerk, Einstellen eines pH-Werts von 8,0 mit Triethylamin und Zugabe von desionisiertem Wasser, um die entsprechende Harzzusammensetzung (D-1) bis (D-13) mit einem Feststoffanteil von 40% zu erhalten. In Tabelle 2 werden die Formulierungen durch den Feststoff-

10 anteil wiedergegeben.
 Betreffende Harzzusammensetzungen wurden auf eine Glasplatte unter Verwendung eines 100 µm Applikators gestrichen, gefolgt von Trocknen bei 60°C für eine Stunde unter Bereitstellung einer beschichteten Platte. Entsprechend beschichtete Platten wurden Tests für den Grad der Wasserabsorption, den Grad der Auslaugung und Wasserbeständigkeit unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt, worin (Bemerkung 4) bis (Bemerkung 6) und die Testverfahren

15 wie nachstehend sind.
 (Bemerkung 4) Urethanharzemulsion: hergestellt wie nachstehend.

Ein Polymerisationsreaktor wurde mit einem Gemisch von 115,5 Teilen Polybutylenadipat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000, 115,5 Teilen Polycaprolactondiol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000, 23,2 Teilen Dimethylolpropionsäure, 6,5 Teilen 1,4-Butandiol und 120,1 Teilen 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan beschickt, gefolgt von Umsetzen bei 85°C für 7 Stunden unter Rühren und Wasserstoffatmosphäre unter Gewinnung eines NCO-Gruppen-endständigen Prepolymers mit einem NCO-Gruppen-Anteil von 4,0%. Abkühlen des Prepolymers auf 50°C, Zugabe von 165 Teilen Aceton, um das Prepolymer gleichförmig darin zu lösen, Zugabe von 15,7 Teilen Triethylamin unter Rühren, Zugabe von 600 Teilen desionisiertes Wasser bei 50°C oder weniger unter Bereitstellung einer Wasserdispersion, Halten der Wasserdispersion bei 50°C für 2 Stunden, um die Wasserextenderreaktion zwischen Wasser und den NCO-Gruppen in den betreffenden Prepolymeren zu Ende zu bringen, und Abdestillieren von Aceton bei 70°C oder weniger unter Vakuum unter Gewinnung einer Urethanharzemulsion mit einem Feststoffanteil von 39%.

(Bemerkung 5) Acrylharzemulsion: hergestellt wie nachstehend.

Ein Reaktor wurde mit 140 Teilen desionisiertem Wasser, 2,5 Teilen Newcol-707SF (Handelsname, vertrieben von Nippon Nyukazai Co., Ltd., Tensid, Feststoffanteil 30%) und einem Teil eines Monomergemisches, enthaltend 55 Teile Methylmethacrylat, 8 Teile Styrol, 9 Teile n-Butylacrylat, 5 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 2 Teile 1,6-Hexandioldiacrylat und einen Teil Methacrylsäure, beschickt, gefolgt von Vermischen unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre, Zugabe von 3 Teilen 3% Ammoniumpersulfat bei 60°C, Erwärmen auf 80°C, Zugabe einer Präemulsion, die 79 Teile des verbliebenen Monomergemisches enthielt, 2,5 Teile Newcol-707SF (vorstehender Handelsname), 4 Teile 3% Ammoniumpersulfat und 42 Teile desionisiertes Wasser zu dem Reaktor innerhalb von 4 Stunden unter Verwendung einer Dosierpumpe, Altern für eine Stunde, gleichzeitig und parallel Zutropfen von 20,5 Teilen eines Monomergemisches, das 5 Teile Methylmethacrylat, 7 Teile n-Butylacrylat, 5 Teile 2-Ethylhexylacrylat, 3 Teile Methacrylsäure und 0,5 Teile Newcol-707SF (vorstehender Handelsname) und 4 Teile 3% Ammoniumpersulfat bei 80°C innerhalb 1,5 Stunden, Altern für eine Stunde, Verdünnen mit 30 Teilen desionisiertes Wasser, Filtrieren mit 200 mesh Nylogewebe bei 30°C, Zugabe von desionisiertem Wasser zu einem Filtrat, Einstellen eines pH-Werts auf 7,5 mit Triethylamin unter Bereitstellung einer Acrylharzemulsion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 µm und einem Feststoffgehalt von 20%.

(Bemerkung 6) Oberflächensteuermittel: Handelsname, BYK-034, vertrieben von BYK CHEMIE CO.

Testverfahren

Grad der Wasserabsorption

In betreffender Weise wurde ein Klarlackfilm von der Beschichtungsplatte abgetrennt, gefolgt von Tauchen des Klarlackfilms in Leitungswasser bei 20°C für 6 Tage, Aufnehmen des Klarlackfilms zur Messung seines Gewichts (W_1) und Trocknen des Klarlackfilms bei 105°C für eine Stunde zur Messung seines Gewichts (W_2).

Der Grad der Wasserabsorption (%) des Klarlackfilms wurde in betreffender Weise aus der Gewichts Differenz zwischen W_1 und W_2 gemäß nachstehender Gleichung erhalten:

$$\text{Grad der Wasserabsorption (\%)} = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100(\%).$$

Auslaugungsgrad

In betreffender Weise wurde ein Klarlackfilm aus der Beschichtungsplatte zur Messung eines Gewichts (W_0) des Klarlackfilms abgetrennt, gefolgt von Tauchen des Klarlackfilms in Leitungswasser bei 20°C für 6 Tage und Aufnehmen und Trocknen des Klarlackfilms bei 105°C für eine Stunde zur Messung des Gewichts (W_2) des Klarlackfilms. Der Auslaugungsgrad (%) des Klarlackfilms wurde gemäß nachstehender Gleichung ermittelt:

$$\text{Grad der Auslaugung (\%)} = \{1 - (W_2 / W_0)\} \times 100(\%).$$

DE 198 09 443 A 1

Wasserbeständigkeit

In betreffender Weise wurde eine Beschichtungsplatte in Leitungswasser bei 30°C für 6 Stunden getaucht, gefolgt von visueller Bewertung der Wasserbeständigkeit, d. h. Beständigkeit gegen Weißwerden und Blasenbildung, wie nachstehend.

3: Nichts ist abnormal; 2: Wenige Blasen entstanden; 1: Weißwerden oder Blasenbildung des Beschichtungsfilms entstanden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

| | | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Vergleichsbeispiele | | | | |
|---|------------------------------------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|---------------------|-----|------|------|-----------|
| Harzzusammensetzungen | | D-1 | D-2 | D-3 | D-4 | D-5 | D-6 | D-7 | D-8 | D-9 | D-10 | D-11 | D-12 D-13 |
| Formulierungen von Harzzusam- mensetzungen | C-1 | 25 | 25 | | | | | | | | | | |
| | C-2 | | | | | | | | | | | | |
| | C-3 | | 25 | | | | | | | | | | |
| | C-4 | | | 25 | | | | | | | | | |
| | C-5 | | | | 25 | | | | | | | | |
| | C-6 | | | | | 25 | | | | | | | |
| | C-7 | | | | | | 25 | 25 | | | | | 25 |
| | C-8 | | | | | | | | 25 | | | | |
| | C-9 | | | | | | | | | 25 | | | |
| | C-10 | | | | | | | | | | 25 | | |
| | C-11 | | | | | | | | | | | 25 | |
| Urethanharzemul- sion (Bemerkung 4) | | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Acrylharzemulsion (Bemerkung 5) | | 75 | | | | | | | | | | | |
| Oberflächen- steuerungsmittel (Bemerkung 6) | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Eigenschaften des Klarlack- Beschich- tungsfilms | Grad der Wasser- absorption (%) | 15 | 16,2 | 15,5 | 18 | 17,3 | 16 | 8,6 | 78,1 | 22 | 24,5 | 65 | 22 |
| | Grad der Auslaugung (%) | 3,2 | 4,3 | 2,8 | 3,6 | 3,8 | 2,9 | 2,8 | 3,0 | 3,7 | 3,3 | 5,7 | 2,5 |
| | Wasserbeständigkeit | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| | | | | | | | | | | | | | |

DE 198 09 443 A 1

Herstellung von wasserlöslichem Acrylharz

Beispiel 14

Ein Reaktor wurde mit 75 Teilen Butylcellosolv beschickt, gefolgt von Erhitzen auf 115°C unter Stickstoffatmosphäre, Zugabe eines Gemisches, enthaltend 20 Teile Methylmethacrylat, 20 Teile n-Butylmethacrylat, 30 Teile Isobornylacrylat, 11 Teile Styrol, 5 Teile Hydroxyethylacrylat, 4 Teile Acrylsäure, 10 Teile RMA-450M (Bemerkung 1) und einen Teil Azobisbutyronitril, über 3 Stunden und Altern für 2 Stunden, Neutralisieren am Äquivalenzpunkt mit Dimethylethanolamin nach Ablauf der Reaktion und Zugabe von 25 Teilen Butylcellosolv unter Bereitstellung einer wasserlöslichen Acrylharzlösung (C-12) mit einem Säurewert von 31 und einer Viskosität Z4 (gemessen mit einem Gardner-Holdt-Blasenviskosimeter). 5 10

Beispiele 15-17 und Vergleichsbeispiele 12-13

Die Verfahren von Beispiel 14 wurden wiederholt, mit der Abweichung, daß die betreffenden Formulierungen von Monomeren und Katalysatoren wie in Tabelle 3 verwendet wurden, um wasserlösliche Acrylharzlösungen (C-13) bis (C-17) zu gewinnen. 15
(Bemerkung 7) RMH-1053: Handelsname, vertrieben von Nippon Nyukazai Co., Ltd., Polyethylenglycolmonomethacrylat (15 Einheiten). 20

Tabelle 3

| | Beispiele | | | | | Vergleichs- beispiele | |
|--------------------------------|-----------|------|------|------|----|--------------------------|------|
| | 14 | 15 | 16 | 17 | | 12 | 13 |
| Wasserlösliche Acrylharzlösung | C-12 | C-13 | C-14 | C-15 | | C-16 | C-17 |
| RMA-450M (Bemerkung 1) | 10 | 20 | | | | | 20 |
| RMA-150M (Bemerkung 2) | | | 20 | | 20 | | |
| RMH-1053 (Bemerkung 7) | | | | | 30 | 30 | |
| Isobornylacrylat | 30 | 40 | | | | | |
| Adamantylmethacrylat | | | 25 | | | | |
| Methylmethacrylat | 20 | 10 | | 10 | | 35 | 35 |
| n-Butylmethacrylat | 20 | | 20 | 5 | | 16 | 16 |
| n-Butylacrylat | | 10 | | | | | |
| Styrol | 11 | 11 | 21 | 21 | | 16 | 15 |
| Hydroxyethylacrylat | 5 | | 10 | 10 | | 5 | |
| Hydroxyethylmethacrylat | | 5 | | | | 10 | 10 |
| Acrylsäure | 4 | 4 | 4 | 4 | | 4 | 4 |
| Azobisbutyronitril | 1 | 1 | 1 | 2 | | 1 | 1 |
| Säurewert | 31 | 31 | 31 | 31 | | 31 | 31 |
| Viskosität | Z4 | Z2 | Z3 | Z | | Z2 | Y |
| Feststoffanteil (%) | 50 | 50 | 50 | 50 | | 50 | 50 |

Herstellung einer Aluminiumpigmentpasten-Konzentratlösung

Ein Mischer, ausgestattet mit einem Rührer, wurde mit 17 Teilen Aluminiumpigmentpaste mit einer Teilchengröße von 7 µm und einer Wasseroberflächenbedeckung $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$, d. h. MR-9800 (Handelsname, vertrieben von Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Metallgehalt 60,9%), und 20 Teilen Butylcellosolv beschickt, gefolgt von Zugabe eines Teils eines Phosphatgruppen-enhaltenden Behandlungsmittels (Bemerkung 4), während unter Rühren vermischt wird, und Rühren für eine Stunde unter Bereitstellung einer Aluminiumpigmentpasten-Konzentratlösung (B-1).

Andererseits wurde zum Vergleich der Mischer mit 17 Teilen der vorstehend genannten Aluminiumpigmentpaste MR-9800 (vorstehender Handelsname) und 20 Teilen Butylcellosolv beschickt, gefolgt von Rühren für eine Stunde unter Bereitstellung einer Aluminiumpigmentpasten-Konzentratlösung (B-2).
(Bemerkung 8) Phosphatgruppen-enhaltendes Behandlungsmittel: Amin-neutralisiertes Produkt eines Phosphorsäureesters von Alkylphenol

Herstellung einer Metallic-Basislack-Beschichtungszusammensetzung

Beispiel 18

Ein Mischer, ausgestattet mit einem Rührer, wurde mit 110,1 Teilen der vorstehend genannten Aluminiumpigmentpasten-Konzentratlösung (B-1) und 60 Teilen wasserlöslicher Acrylharzlösung (C-12) beschickt, gefolgt von Rühren für eine Stunde, Zugabe von 350 Teilen Acrylharzemulsion (Bemerkung 5) und 17,9 Teilen Primal ASE-60 (Handelsname, vertrieben von Rohm & Haas Co., Verdickungsmittel), Rühren für eine Stunde, Einstellen des pH-Werts auf 8,0 mit Triethylamin und Zugabe von desionisiertem Wasser, um eine Metallic-Basislack-Beschichtungszusammensetzung mit einem Feststoffanteil von 15% zu erhalten.

Beispiele 19–22 und Vergleichsbeispiele 14–19

Betreffende Metallic-Basislack-Beschichtungszusammensetzungen wurden in derselben Weise wie in Beispiel 18 erhalten, mit Ausnahme der Komponenten und Formulierungen wie in Tabelle 4 dargestellt, die als Feststoffgehalt ausgedrückt sind.

(Bemerkung 9) Menge an erzeugtem Wasserstoffgas: Betreffende Beschichtungszusammensetzungen wurden bei 50°C 30 Tage in einem geschlossenen System gelagert, gefolgt von Messen der während der Lagerung entwickelten Wasserstoffgasmenge pro 100 g Beschichtungszusammensetzung und der Bewertung wie nachstehend.

4: Weniger als 1 cm³; 3: 1 cm³ oder mehr, jedoch weniger als 2 cm³; 2: 2 cm³ oder mehr, jedoch weniger als 5 cm³; 1: 5 cm³ oder mehr.

Tabelle 4

| | | Beispiele | | | | | Vergleichsbeispiele | | | | | |
|--|--|--|----|----|----|----|---------------------|----|----|----|----|-----|
| | | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
| Formulierungen der Beschichtungs- zusammensetzungen | Aluminiumpigmentpa- sten-Konzentratlösung | B-1 B-2 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | Wasserlösliche Acrylharzlösungen | C-12 C-13 C-14 C-15 C-16 C-17 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 50 | 30 | 30 | 50 | |
| | Acrylharzemulsion (Bemerkung 5) | | 70 | | | | 70 | | | | 50 | 100 |
| | Urethanharzemulsion (Bemerkung 4) | | | 70 | 70 | 70 | | 50 | 70 | 70 | | |
| | Primal ASE-60 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Menge an erzeugtem Wasserstoffgas (Bemerkung 9) | | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |

DE 198 09 443 A 1

Herstellung einer Farbpigmentpaste

Ein Mischer, ausgestattet mit einem Rührer, wurde mit 20 Teilen der wasserlöslichen Acrylharzlösung (C-12), 100 Teilen Titanoxid, 40 Teilen desionisiertes Wasser und 0,16 Teilen Antischaumbildungsmittel BYK-024 (Handelsname, vertrieben von BYK CHEMIE CO.) beschickt, gefolgt von Dispersionsbehandlung für eine Stunde unter Verwendung eines Dispersionsmischers unter Bereitstellung einer Farbpigmentpaste (P-1) mit einem Feststoffgehalt von 70%. In ähnlicher Weise wurden entsprechende Farbpigmentpasten (P-2) bis (P-16) gemäß den in Tabelle 5 gezeigten Formulierungen hergestellt.

Die vorstehenden Farbpigmentpasten wurden auf eine Zinnplatte unter Verwendung einer Rakel in 150 µm Filmdicke aufgetragen, gefolgt von Umlufttrocknen bei 60°C für 20 Minuten zur Bestimmung des Glanzes, d. h. 60° Glanz. Andererseits wurden Viskosität und Lagerstabilität der Dispersion wie nachstehend bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Viskosität der Dispersion: Fließwert (dyn/cm²) der entsprechenden Dispersionen wurde durch Verwendung eines Elektroviskosimeters, MR-300 (Handelsname, vertrieben von Rheology Co., Ltd.) wie nachstehend bewertet. 3: weniger als 10 dyn/cm²; 2: 10 dyn/cm² oder mehr, jedoch weniger als 20 dyn/cm²; 1: 20 dyn/cm² oder mehr. Lagerstabilität: Entsprechende Dispersionen wurden bei 40°C für einen Monat in einem geschlossenen System gelagert, gefolgt von Begutachtung der Änderungen der Viskosität der Dispersionen unter Bewertung wie nachstehend. 3: Unverändert; 2: leicht verdickt; 1: deutlich verdickt.

Tabelle 5

| | | Farbpigmentpasten | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 | P-6 | P-7 | P-8 | P-9 | P-10 | P-11 | P-12 | P-13 | P-14 | P-15 | P-16 |
| Formulierungen von Farb- pigmentpasten | Wasserlösliche C-12 | 20 | | | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | Acrylharz- C-13 | 20 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C-14 lösungen | | 20 | | | | | | | | | | | | | | |
| | C-15 | | | | 20 | | | | | | | | | | | | |
| | C-16 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | C-17 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Titanoxid | 100 | 100 | 100 | 100 | 15 | | | | | 100 | 100 | | | | | |
| | Cyaninblau | | | | | 15 | | | | | | | 15 | | | | |
| | Chinacridon | | | | | 10 | | | | | | | 10 | | | | |
| | Perylen | | | | | | | 20 | | | | | | 20 | | | |
| | Eisenoxid gelb | | | | | | | 30 | | | | | | | 30 | | |
| | Ruß | | | | | | | | | 5 | | | | | | | 5 |
| | Antischaummittel | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,08 | 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,16 | 0,16 | 0,08 | 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,10 |
| | Dispersant | | | | | 5 | 2 | 4 | 5 | | | | 5 | 2 | 4 | 5 | |
| | (Bemerkung) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Feststoffgehalt (%) Glanz (60° Glanz) Viskosität Lagerstabilität | | 70 | 70 | 70 | 70 | 35 | 25 | 30 | 40 | 25 | 70 | 70 | 35 | 25 | 30 | 40 | 25 |
| | | 90 | 90 | 90 | 90 | 95 | 100 | 98 | 100 | 98 | 80 | 70 | 80 | 88 | 88 | 60 | 90 |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |

(Bemerkung): SOLSPERSE (Handelsname, vertrieben von Imperial Chemical Industries Ltd.)

Beispiel 23

Ein Mischer, ausgestattet mit einem Rührer, wurde mit 160 Teilen der vorstehend genannten Farbpigmentpaste (P-1), 100 Teilen Acrylharzemulsion (Bemerkung 5), 20 Teilen Urethanharzemulsion (Bemerkung 4) und 17,9 Teilen Primal ASE-60 (vorstehender Handelsname) beschickt, gefolgt von Rühren für eine Stunde, Einstellen eines pH-Werts auf 8,0 mit Dimethylethanolamin und Zugabe von desionisiertem Wasser unter Gewinnung einer Farbbasislack-Beschichtungszusammensetzung mit einem Feststoffgehalt von 35%.

Beispiele 24–26 und Vergleichsbeispiele 20–21

Die entsprechenden Farbbasislack-Beschichtungszusammensetzungen wurden in derselben Weise wie in Beispiel 23 hergestellt, mit Ausnahme der in Tabelle 6 dargestellten Komponenten und Formulierungen, die durch den Feststoffanteil wiedergegeben werden.

Beschichtungsbeispiele

Beispiele 27–31 und Vergleichsbeispiele 22–27

In betreffender Weise wurde ein handelsüblicher Grundierungslackspachtel zu einer Trockenfilmdicke von 40 µm auf eine 300 × 100 × 0,8-mm-Weichstahlplatte aufgetragen, gefolgt von Trocknen bei Raumtemperatur für 30 Minuten, Schleifen mit einem Wasserschleifpapier Nr. 400 unter Herstellung einer Beschichtungsplatte, Ausbilden eines aus TC-71 Clear gebildeten Beschichtungsfilms (Handelsname, Amino-Acrylharz auf der Basis einer Klarlackzusammensetzung, vertrieben von Kansai Paint Co., Ltd.) und entsprechend einem Beschichtungsfilm für eine neue Kraftfahrzeugklasse auf einer Kraftfahrzeugkarosserie auf der Beschichtungsplatte, Beschichten der vorstehend genannten Metall-Basislack-Beschichtungszusammensetzung darauf zu einer Trockenfilmdicke von 15 µm unter Verwendung einer Sprühpistole, Abbindenlassen für 10 Minuten, Umlufttrocknen bei 60°C für 10 Minuten, Beschichten mit RETAN PG2KM Clear (Handelsname, vertrieben von Kansai Paint Co., Ltd., härtbare Urethan-Klarlackzusammensetzung) zu einer Trockenfilmdicke von 40 bis 50 µm unter Verwendung einer Sprühpistole und Umlufttrocknen bei 60°C für 20 Minuten unter Bereitstellung der betreffenden Beschichtungstestplatten.

Beispiele 32–35 und Vergleichsbeispiele 28–29

Auf dieselbe Beschichtungsplatte wie vorstehend wurden TC-71 Clear (der vorstehende Handelsname) entsprechend einem Beschichtungsfilm für eine neue Kraftfahrzeugklasse auf einer Kraftfahrzeugkarosserie aufgetragen, gefolgt von Auftragen der vorstehend genannten Farbbasislack-Beschichtungszusammensetzung zu einer Trockenfilmdicke von 25 bis 30 µm unter Verwendung einer Sprühpistole, Abbindenlassen für 10 Minuten, Umlufttrocknen bei 60°C für 10 Minuten, Auftragen von RETAN PG2KM Clear (der vorstehend genannte Handelsname) zu einer Trockenfilmdicke von 40 bis 50 µm unter Verwendung einer Sprühpistole und Umlufttrocknen bei 60°C für 20 Minuten unter Bereitstellung der betreffenden Beschichtungstestplatten.

Die vorstehend genannten Beschichtungstestplatten wurden nachstehenden Leistungstests unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabellen 7 und 8 dargestellt.

(1) Adhäsionseigenschaften

Entsprechende Beschichtungstestplatten wurden in Leitungswasser bei 20°C für 7 Tage getaucht, gefolgt von Herausnahme der Platten, Erzeugung von Kreuzschnitten im Beschichtungsfilm, so daß auf dem Substrat die Form von Quadraten entsteht, Anheften eines Zellophanklebebandes daran und kräftiges Abziehen des Bandes unter Bewertung der Abschälung der Quadrate. Die Bewertung wurde wie nachstehend ausgeführt.

Keines der Quadrate wurde abgeschält;

2: einige Quadrate wurden abgeschält;

1: die Quadrate wurden deutlich abgeschält.

(2) Wasserbeständigkeit

Entsprechende Beschichtungsprüfplatten wurden in ein temperaturgeregeltes Wasserbad bei 40°C 10 Tage getaucht, gefolgt von Herausnehmen der Platten, Stehenlassen für eine Stunde zur Bewertung des Aussehens des Beschichtungsfilms wie nachstehend.

3: Nichts ist abnormal;

2: etwas speckiger Glanz entwickelt; 1: speckiger Glanz und Blasenbildung entwickelt.

Tabelle 6

| Formulierungen von Beschichtungs- zusammensetzungen | Farbpigmentpasten | P-1 P-2 P-3 P-4 P-10 P-11 | Beispiele | | | Vergleichs- beispiele | | |
|---|-----------------------------------|--|-----------|-----|-----|--------------------------|-----|-----|
| | | | 23 | 24 | 25 | 26 | 20 | 21 |
| | | | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| | Acrylharzemulsion (Bemerkung 5) | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | Urethanharzemulsion (Bemerkung 4) | | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | Primal ASE-60 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

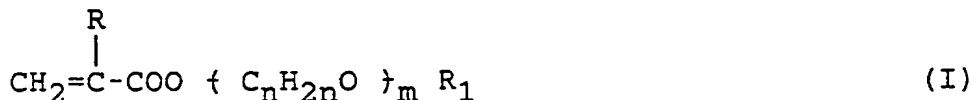
Tabelle 7

| | Beispiel | | | | | Vergleichsbeispiel | | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| Metallic-Basislack-Beschichtungs-zusammensetzung | Bei-spiel 18 | Bei-spiel 19 | Bei-spiel 20 | Bei-spiel 21 | Bei-spiel 22 | Ver-glb. 14 | Ver-glb. 15 | Ver-glb. 16 | Ver-glb. 17 | Ver-glb. 18 | Ver-glb. 19 |
| Beschich-tungsfilm-eigen-schaften | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabelle 8

| | Beispiel | | | Vergleichsbeispiel | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|
| | 32 | 33 | 34 | 28 | 29 |
| Basislack-Beschichtungszusammensetzung | Bei- spiel 23 | Bei- spiel 24 | Bei- spiel 25 | Bei- spiel 20 | Vergl.- beispiel 21 |
| Beschichtungs-eigen-schaften | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| Adhäsionseigenschaften wasserbeständigkeit | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 |

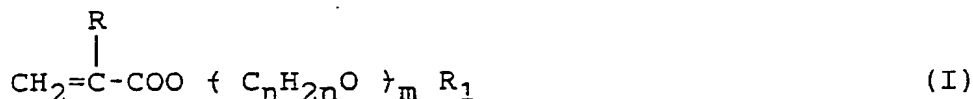
1. Wasserlösliches Acrylharz, hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von 1 bis 30 Gew.-% von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; 0,5 bis 80 Gew.-% von (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, 0 bis 30 Gew.-% von (c) einem Hydroxylgruppen-enthaltenden ungesättigten Monomer, das von Monomer (a) verschieden ist, und 0 bis 98,5 Gew.-% von (d), einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel.

2. Wasserlösliches Acrylharz nach Anspruch 1, wobei das Acryl-Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 10 000 bis 200 000 und eine Glasübergangstemperatur von -10 bis 80°C aufweist.

3. Harzzusammensetzung, verwendet für eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis und enthaltend als Bindemittelkomponente ein wasserlösliches Acrylharz, hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von 1 bis 30 Gew.-% von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; 0,5 bis 80 Gew.-% von (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, 0 bis 30 Gew.-% von (c) einem Hydroxylgruppen-enthaltenden ungesättigten Monomer, das von Monomer (a) verschieden ist, und 0 bis 98,5 Gew.-% von (d), einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel.

4. Harzzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Harzzusammensetzung mindestens eine Harzemulsion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylharzemulsion und Urethanharzemulsion, enthält.

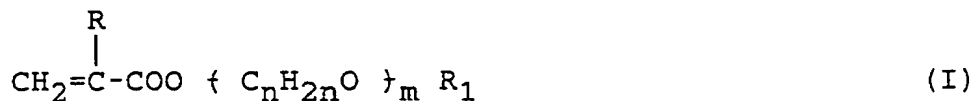
5. Harzzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das wasserlösliche Acrylharz im Bereich von 5 bis 35 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des gesamten Harzfeststoffgehalts als Bindemittelkomponente enthalten ist.

6. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, enthaltend als Hauptkomponenten

(A) mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wasserlöslichen Harz und einem in Wasser dispergierbaren Harz, und

(B) ein Pigment,

wobei das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit einem wasserlöslichen Acrylharz (C), hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist, (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, und (e) einem weiteren ungesättigten Monomer gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel, unterzogen wird, gefolgt von Vermischen mit dem Harz (A) unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis.

7. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis nach Anspruch 6, wobei das Acryl-Copolymer durch Copolymerisieren von 3 bis 30 Gew.-% von Monomer (a), 10 bis 50 Gew.-% von Monomer (b) und 20 bis 87 Gew.-% von Monomer (c) gebildet wird.

8. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis nach Anspruch 6, wobei das Harz (A) mindestens ein Harz darstellt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acrylharzemulsion und Urethanharzemulsion.

9. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis nach Anspruch 6, wobei das Pigment (B) mindestens ein Pigment darstellt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Metallpigment und einem Farbpigment.

10. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis nach Anspruch 6, wobei das Mischverhältnis zwischen dem Pigment (B) und dem wasserlöslichen Acrylharz (C) derart ist, daß das Pigment (B) im Bereich von 50 bis 150 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Harzfeststoffgehalts in dem Harz (C) liegt.

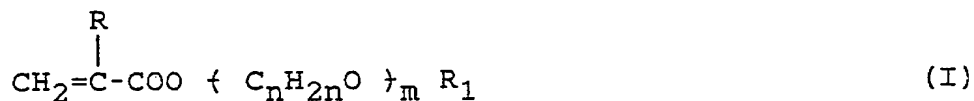
11. Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis nach Anspruch 6, wobei das wasserlösliche Acrylharz (C) im Bereich von 5 bis 35 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des gesamten Harzfeststoffgehalts von Harz (A) und Harz (C) liegt.

12. Beschichtungsverfahren, umfassend Auftragen einer Basislack-Beschichtungszusammensetzung auf ein Substrat, gefolgt von Auftragen einer Deckklarlack-Beschichtungszusammensetzung, wobei eine Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, enthaltend als Hauptkomponenten

(A) mindestens ein Harz, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem wasserlöslichen Harz und einem in Wasser dispergierbaren Harz, und

(B) ein Pigment,

wobei das Pigment (B) Dispersionsbehandlung mit einem wasserlöslichen Acrylharz (C), hergestellt durch Neutralisieren eines Acryl-Copolymers, das durch Copolymerisieren von (a) einem Alkylenoxidgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, wiedergegeben durch die nachstehende allgemeine Formel (I):



worin R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, m eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist und n eine ganze Zahl von 2 oder 3 ist; (b) einem cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen-enthaltenden (Meth)acrylat, und (c) einem weiteren ungesättigten Monomer, gebildet wird, mit einem Neutralisierungsmittel, unterzogen wird, gefolgt von Vermischen mit dem Harz (A) unter Bildung einer Beschichtungszusammensetzung auf Wasserbasis, als Basislack-Beschichtungszusammensetzung verwendet wird.

- Leerseite -